

明 細 書

難燃剤組成物

技術分野

- [0001] 本発明は難燃剤組成物に関する。さらに詳しくは、樹脂などに配合した際に、加工性に優れ、且つ難燃性、耐吸湿性、耐熱性、押出作業性に優れる難燃剤組成物に関する。

背景技術

- [0002] 従来、易燃性樹脂の難燃化の手法として、樹脂中に含塩素化合物、含臭素化合物、三酸化アンチモンなどを含有させる手法が用いられてきた。しかし、これらは環境保護の観点、毒性の面等から好ましくないとの指摘があり、難燃化手法の改善が求められている。含塩素、含臭素系難燃剤を用いない難燃化手法としてリン系難燃剤を用いた難燃化手法が検討されている。
- [0003] その難燃化の作用機構は、燃焼時に樹脂表面に生じるポリリン酸相と樹脂の脱水の結果生じる炭化層が皮膜となって、燃焼中の樹脂への熱と酸素供給の遮断にあるといわれている。そして、炭化皮膜を形成しやすい、即ち脱水されやすい樹脂に対して特に有効とされている。逆に、脱水による炭化皮膜を形成し難い樹脂をリン及びリン化合物によって難燃化しようとする場合、主としてポリリン酸相皮膜に頼らざるを得ないため、その配合量を多くしなければならない。そこで、リン及びリン化合物の配合量を増やすことなく炭化皮膜を形成し難い樹脂を難燃化するには、予め炭化皮膜の原料となる成分を配合した難燃剤組成物を用いるという着想が生まれる。
- [0004] 特許文献1には、ポリアルキレンアリレート系樹脂に対し、架橋ホスファゼン化合物とポリフェニレンエーテル樹脂とを難燃剤として使用する方法が提案されている。これは、ポリアルキレンアリレート系樹脂に対して良好な難燃性を付与するものである。しかし、加工性、耐熱性、機械特性、誘電特性及び、成形品外観において十分に満足できるものではなかった。
- [0005] また、特許文献2で提案されている、低分子量ポリフェニレンエーテル樹脂及びホスファゼン化合物と併用した難燃剤組成物、特許文献3で提案されている低分子量

ポリフェニレンエーテル樹脂とホスファゼン以外のリン化合物からなる難燃剤組成物は、難燃性、成型加工性の観点からも有効である。しかし、成型加工性や機械的特性、誘電特性及び耐熱性に対する要求、難燃剤添加量の減量化の要求は尽きることはなく、さらなる向上が求められている。

[0006] また、特許文献4には、金属元素含有化合物と芳香族基含有ホスファゼン化合物からなる複合難燃剤が提案されている。しかし、該特許文献4において使用に供される金属元素含有化合物は具体的にいかなる化合物を指すのか開示されていない。また、該特許文献4で使用されているシリコン化合物、水酸化マグネシウム等は、誘電特性を悪化させる傾向がある。従って、電気電子用途等、誘電特性を求められる分野においては好ましくなく、誘電特性の悪化を招かない難燃剤が求められている。

[0007] 特許文献5～7には、芳香族樹脂とホスファゼン化合物、及び金属化合物を組み合わせた樹脂組成物の記載がある。これらの特許文献において使用に供される金属化合物は具体的にいかなる化合物を指すのか、具体的にいかなる金属酸化物、金属水酸化物等を含むのか開示されていない。また、特許文献5～7で使用されている金属水酸化物類は、誘電特性や機械特性等を悪化させる傾向があり、好ましくない。これらの従来技術からは、難燃性に加えて、耐熱性、耐吸湿性、機械特性、誘電特性、押出作業性、低発煙性等の諸物性をバランスよく維持、向上するという効果は見出すことができない。そのような優れた効果は、後述するように本発明によって初めて達成されたものである。

[0008] 特許文献1:WO03/002666号明細書

特許文献2:PCT/JP03/06581号

特許文献3:特願2003-294180号公報

特許文献4:特開2001-247870号公報

特許文献5:特開2003-342482号公報

特許文献6:WO03/046083号明細書

特許文献7:WO00/00541号明細書

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、塩素、臭素化合物を含まず、樹脂に添加した場合に、難燃性、耐吸湿性、耐熱性、誘電特性、低発煙性、押出作業性に優れる難燃剤組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、(A) (A-1) 特定の金属元素を有する金属酸化物及び(A-2) 三価のリン化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種; 及び(B) 特定のホスファゼン化合物、必要により(C) 芳香族樹脂を組み合わせる難燃剤組成物を用いることにより、樹脂表面への炭化皮膜の形成を促進し、炭化皮膜を形成し難い樹脂に対しても安定した難燃性を付与することができ、且つ優れた耐熱性、耐加水分解性、機械特性、誘電特性、低発煙性、良押出作業性及び成形品外観を有する難燃性樹脂組成物が得られることを見出し、本発明に到達した。

[0011] すなわち、本発明の構成は以下の通りである。

1. (A) (A-1) M_xO_y で表される金属酸化物(但し、式中Mは、周期表第5, 8, 10, 11族元素の中から選ばれる少なくとも一種の元素であり、式中のx, yはそれぞれ $0 < x \leq 5$, $0 < y \leq 5$ である) 及び(A-2) 三価のリン化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種; 及び

(B) TGAによる不活性ガス雰囲気下、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で常温から 600°C まで加熱した時の、50重量%の重量減少時の温度と5重量%の重量減少時の温度の差が $40\sim 100^\circ\text{C}$ である少なくとも一種のホスファゼン化合物、を含む難燃剤組成物。

2. (A) 成分と(B) 成分の合計100重量部中、(A) 成分を0.1～60重量部、(B) 成分を99.9～40重量部含有する、上記1に記載の難燃剤組成物。

3. (B) 成分の酸価が1.0以下であり、且つ(B) 成分のカールフイッシャー法により 150°C にて測定した水分量が1000ppm以下である、上記1又は2に記載の難燃剤組成物。

4. (B) 成分における、TGAによる不活性ガス雰囲気下、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で常温から 600°C まで加熱した時の、50重量%の重量減少時の温度が $320\sim 460^\circ\text{C}$ である、上記1～3のいずれか一項に記載の難燃剤組成物。

5. (A-1)成分において、金属MがV、Nb、Fe、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag及びAuからなる群から選ばれる少なくとも一種である、上記1〜4のいずれか一項に記載の難燃剤組成物。
6. (A-1)成分が、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化パラジウム及び酸化銅からなる群から選ばれる少なくとも一種である、上記1〜4のいずれか一項に記載の難燃剤組成物。
7. (A-2)成分が、TGAによる不活性ガス雰囲気下、昇温速度10℃/分で常温から600℃まで加熱した時の10%減量温度が120℃〜320℃である、上記1〜6のいずれか一項に記載の難燃剤組成物。
8. (A-2)成分が、三級ホスフィン類の少なくとも一種である、上記1〜6のいずれか一項に記載の難燃剤組成物。
9. (A-2)成分が、トリアリールホスフィン類の少なくとも一種である、上記1〜6のいずれか一項に記載の難燃剤組成物。
10. 更に(C)芳香族基含有樹脂を含む、上記1〜9のいずれか一項に記載の難燃剤組成物。
11. (C)成分が、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、フェノール系樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂及びサーモトロピック液晶からなる群から選ばれる少なくとも一種の樹脂である、上記10に記載の難燃剤組成物。
12. (C)成分が、ポリフェニレンエーテル系樹脂である、上記10に記載の難燃剤組成物。
13. (C)成分と(B)成分の重量比が(C)/(B)=95/5〜5/95である、上記10〜12のいずれか一項に記載の難燃剤組成物。
14. 上記10〜13のいずれか一項に記載の難燃剤組成物からなる難燃性樹脂組成物。
15. (a)樹脂;及び(b)上記1〜13のいずれか一項に記載の難燃剤組成物を含む難燃性樹脂組成物。
16. (a)成分100重量部に対し、(b)成分を1〜1000重量部含有する、上記15に記載

載の難燃性樹脂組成物。

17. (a)成分が、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ABS系樹脂、ポリアルキレンテレフタレート系樹脂、ポリアミド系樹脂、サーモトロピック液晶及びエラストマー含有ポリスチレンからなる群から選ばれた少なくとも一種の熱可塑性樹脂を含む、上記15又は16に記載の難燃性樹脂組成物。

18. (a)成分が、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ABS系樹脂及びエラストマー含有ポリスチレンからなる群から選ばれる少なくとも一種の樹脂であって、

(b)成分である難燃剤組成物中の(A-1)成分が酸化鉄及び／又は酸化銅である、上記15又は16に記載の難燃性樹脂組成物。

19. (a)成分が、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ABS系樹脂及びエラストマー含有ポリスチレンからなる群から選ばれる少なくとも一種の樹脂であって、

(b)成分である難燃剤組成物中の(A-2)成分がトリアリールホスフィン類から選ばれる少なくとも一種である、上記15又は16に記載の難燃性樹脂組成物。

20. (a)成分が、不飽和ポリエステル系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ジアリルフタレート系樹脂、エポキシ系樹脂、シアネート系樹脂、キシレン樹脂、トリアジン系樹脂、フェノール系樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ウレタン系樹脂、ケトン樹脂、アルキド樹脂、フラン樹脂、オキセタン樹脂、スチリルピリジン樹脂及び合成ゴムからなる群から選ばれる少なくとも一種の硬化性樹脂を含む、上記15又は16に記載の難燃性樹脂組成物。

21. (a)成分がエポキシ樹脂であり、(b)成分である難燃剤組成物中の(A-1)成分が酸化ニッケル、酸化パラジウム、酸化鉄及び酸化銅から選ばれる少なくとも一種である、上記15又は16に記載の難燃性樹脂組成物。

22. (a)成分がエポキシ系樹脂であり、(b)成分である難燃剤組成物中の(A-2)成分がトリアリールホスフィン類から選ばれる少なくとも一種である、上記15又は16に記載の難燃性樹脂組成物。

23. (a)樹脂及び(b)上記12に記載の難燃剤組成物を含む難燃性樹脂組成物であって、

(a)成分がエポキシ系樹脂であって、(b)成分である難燃剤組成物中の(C)成分が、数平均分子量が500〜5000のポリフェニレンエーテル系樹脂である、上記難燃性樹脂組成物。

24. 上記14〜23のいずれか一項に記載の難燃性樹脂組成物からなる成形体。

発明を実施するための最良の形態

[0012] 以下に本発明を詳細に説明する。

本発明においては、(A) (A-1)特定の金属酸化物及び／又は(A-2)三価のリン化合物と、(B)特定のホスファゼン化合物が必須成分である。これらの成分を適宜組み合わせることにより、高温加熱時に炭化層の成長を促進し、少量の添加で優れた難燃性、諸特性を得ることができる。また、炭化層の形成を効率良く行う為に、第三成分として(C)芳香族樹脂を添加することも可能である。

[0013] 以下、諸成分について説明を行う。

(A)特定の金属酸化物及び／又は三価のリン化合物

(A-1)金属酸化物(M_xO_y ;但し、式中Mは、周期表第5、8、10、11族元素の中から選ばれる少なくとも一種の元素)

本発明において好適に用いられる金属酸化物は一般式 M_xO_y で表される。ここでx及びyはそれぞれ、 $0 < x \leq 5$ 、 $0 < y \leq 5$ である。本発明においては、中心金属元素として、特定の元素を有する金属酸化物を用いることが重要である。即ち、本発明においては、周期表第5、8、10、11族元素を含有する金属酸化物を用いることが重要である。他の族に属する元素を含有する金属酸化物を用いた場合、本発明の所望の効果を十分に得ることができない。また、樹脂に添加した場合に樹脂を加水分解する傾向にあるものもあり、好ましくない。一例を挙げると、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化セシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化モリブデン、酸化アルミニウム、酸化タリウム等の金属酸化物は、吸湿性、水への溶解性が高い。そのため、このような金属酸化物を添加することで、樹脂、特にポリカーボネート系樹脂、ポリアミド、ポリエステル等を加水分解する傾向があり好ましくない。

[0014] 本発明で好適に使用される周期表第5、8、10、11族元素を含有する金属酸化物としては、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化鉄、酸化ルテニウム、酸化オスミウム、酸化ニッケル、酸化パラジウム、酸化白金、酸化銅、酸化銀、酸化金が挙げられる。難燃性、機械特性、安全性等とのバランスを考えると、その中でも酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化パラジウム、酸化白金、酸化銅、酸化銀、酸化金が好適に使用される。

[0015] また、耐吸湿性、ノンハロゲンの観点から、(A-1)成分に含有される塩素量が2.0重量%以下、好ましくは1.0重量%以下、より好ましくは0.5重量%以下であることが好ましい。

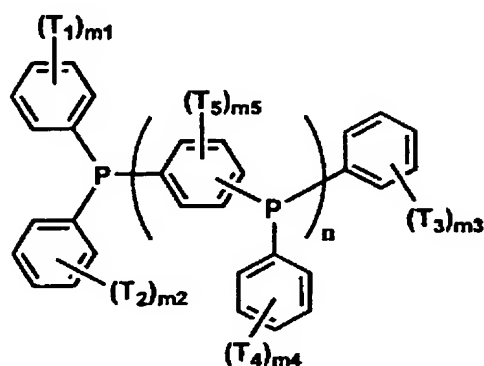
[0016] 本発明で好適に使用される金属酸化物の粒径は、特に規定されず、従来公知のものを好適に用いることができる。その中でも、金属酸化物の分散性を考慮する必要がある場合、100 μ m以下、好ましくは50 μ m以下、より好ましくは10 μ m以下、更に好ましくは5 μ m以下、特に好ましくは1 μ m以下であることが好ましい。

各金属酸化物は単独で用いても良いし、二種以上の混合物として用いてもよい。また、これらの金属酸化物は、任意の無機物及び／又は有機物で被覆して用いてもよい。

[0017] (A-2)三価のリン化合物

本発明で用いられる三価のリン化合物としては、従来公知のものをを用いることができる。耐熱性、難燃性及び機械特性のバランスを考慮すると、TGAによる不活性ガス雰囲気下、昇温速度10℃/分で常温から600℃まで加熱した時の10%減量温度が、150℃～320℃である三価のリン化合物であることが好ましい。例えば、トリアリールホスフィン、トリアルキルホスフィン、トリアリールオキシホスフィン、トリアルコキシホスフィン等が挙げられる。より具体的には、その中でも、下記一般式(1)で表されるトリアリールホスフィン類が好適に用いられる。ここで、 T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4 は、独立に水素原子又は炭素数1から12のアルキル基又はアリール基を表し、 T_5 は水素原子又はメチル基を表す。 m_1 、 m_2 、 m_3 、 m_4 は独立に0から5の整数を示し、 m_5 は0から4の整数を表す。また、式中の n は0～3の整数を表す。また、アリール基として、ナフチル基も好適に用いることができる。また、リン原子上の三つのアリール基は、すべて同じ基であ

っても、それぞれ異なる基であってもよい。



．．．（１）

[0018] また、三価のリン化合物は、置換基の種類や構造の違いによっても異なるが、液状、ワックス状、固体状等、さまざまな形態を取ることができる。本発明の効果を損なわないものであれば、どのような形状でも構わない。

これらの三価のリン化合物は一種単独で用いてもよいし、二種以上の混合物として用いてもよい。

[0019] (B)ホスファゼン化合物

本発明のホスファゼン化合物は、(A)成分と併用して用いた場合の、押出作業性、難燃性、耐吸湿性、燃焼時の低発煙性等を考慮すると、TGAによる不活性ガス雰囲気下、昇温速度10℃／分で常温から600℃まで加熱した時の、50重量%の重量減少時の温度と5重量%の重量減少時の温度の差が40～100℃、好適には40～90℃、より好ましくは45～85℃、更に好ましくは45～75℃、特に好ましくは45～70℃であることが必要である。また、樹脂に対して用いた場合の炭化促進効果による難燃効率を考えると、50重量%の重量減少時の温度が320～460℃であるものが好ましく、より好ましくは350～450℃であるものが好ましい。

[0020] 本発明で用いられるホスファゼン化合物は、例えばJames E. Mark, Harry R. Allcock, Robert West 著、"Inorganic Polymers" Prentice-Hall International, Inc., 1992, p61-p140に記載されている。例えば、一般式(2)



で示される環状ホスファゼン化合物及び／又は、一般式(3)



で示される鎖状ホスファゼン化合物が挙げられる。(B)成分のホスファゼン化合物の全重量に対して、上記式(2)及び(3)の構造を有するホスファゼン化合物を95重量%以上含有するものが好ましい。

[0021] 式(2)及び(3)において、 n は3～25の整数であり、 m は3～10000の整数である。置換基 X は独立して炭素数が1～6のアルキル基、炭素数が6～11のアリール基、フッ素原子、一般式(4)



で示される置換基を有するアリールオキシ基(式中の R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 は各々独立して水素原子、フッ素原子、炭素数が1～5のアルキル基、炭素数が1～5のアルコキシ基、フェニル基及びヘテロ元素含有基からなる群より選ばれた置換基を表す。)、ナフチルオキシ基、炭素数が1～6のアルコキシ基、アルコキシ置換アルコキシ基からなる群から選ばれた置換基(置換基上の水素は一部又は全部がフッ素に置換されていても構わない。)である。また、式中の Y は ---N=P(O)(X) 又は ---N=P(X)_3 を表し、 Z は ---P(X)_4 又は ---P(O)(X)_2 を表す。

これらの化合物は、一種単独で用いても、二種以上の混合物として用いても良い。

[0022] 難燃性を決める因子の一つとして、分子中に含有するリン原子の濃度が挙げられる。ホスファゼン化合物において、鎖状構造を有する鎖状ホスファゼンは分子末端に置換基を有することから、環状ホスファゼン化合物よりもリン含有率が低くなる。その結果、同量を添加する場合、鎖状ホスファゼン化合物よりも環状ホスファゼン化合物の方がより難燃性付与効果が高いと考えられる。従って、本発明においては、環状構造を有するホスファゼン化合物の使用が好ましく、環状ホスファゼン化合物を95重量%以上含有するものが好ましい。

[0023] ホスファゼン化合物中のリン原子上の置換基(上記式(2)及び(3)における置換基X)は特に制限はなく、一例として、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、tert-ブチル基、n-アミル基、イソアミル基等のアルキル基;フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2, 6-ジメチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基、2, 5-ジメチルフェニル基、2, 4-ジメチルフェニル基、3, 4-ジメチルフェニル基、4-ターシャリーブチルフェニル基、2-メチル-4-ターシャリーブチルフェニル基等のアリアル基;メキシ基、エトキシ基、n-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、n-ブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基、s-ブチルオキシ基、n-アミルオキシ基、イソアミルオキシ基、tert-アミルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基等のアルコキシ基;メキシメキシ基、メキシエトキシ基、メキシエトキシエトキシ基、メキシプロピルオキシ基等のアルコキシ置換アルコキシ基;フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基、2, 5-ジメチルフェノキシ基、2, 4-ジメチルフェノキシ基、3, 5-ジメチルフェノキシ基、3, 4-ジメチルフェノキシ基、2, 3, 4-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 6-トリメチルフェノキシ基、2, 4, 6-トリメチルフェノキシ基、2, 4, 5-トリメチルフェノキシ基、3, 4, 5-トリメチルフェノキシ基、2-エチルフェノキシ基、3-エチルフェノキシ基、4-エチルフェノキシ基、2, 6-ジエチルフェノキシ基、2, 5-ジエチルフェノキシ基、2, 4-ジエチルフェノキシ基、3, 5-ジエチルフェノキシ基、3, 4-ジエチルフェノキシ基、4-n-プロピルフェノキシ基、4-イソプロピルフェノキシ基、4-ターシャ

リーブチルフェノキシ基、2-メチル-4-ターシャリーブチルフェノキシ基、2-フェニルフェノキシ基、3-フェニルフェノキシ基、4-フェニルフェノキシ基等のアルキル置換フェノキシ基;アリール置換フェノキシ基ナフチル基、ナフチルオキシ基等が挙げられる。これらの基の一部又は全部の水素がフッ素及び／又はヘテロ元素を含有する基に置き換わっていても構わない。ここで、ヘテロ元素を含有する基とは、B、N、O、Si、P、S原子を含有する基である。一例を挙げると、アミノ基、アミド基、アルデヒド基、グリシジル基、カルボキシ基、水酸基、シアノ基、メルカプト基、シリル基等を含有する基が挙げられる。

[0024] さらに、これらの化合物は国際公開番号WO00/09518号明細書に開示されている技術により、フェニレン基、ビフェニレン基および下記に示す基(5)



(式中Xは、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、または $-\text{O}-$ を、yは0又は1を表す)からなる群より選ばれた架橋基によって架橋されていてもよい。これらの架橋構造を有するホスファゼン化合物は、具体的にはジクロルホスファゼンオリゴマーにフェノールのアルカリ金属塩および芳香族ジヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩を反応させることにより製造される。これらのアルカリ金属塩は、ジクロルホスファゼンオリゴマーに対して理論量よりもやや過剰に添加される。

[0025] これらのホスファゼン化合物は一種単独で用いても、二種以上の混合物として用いてもよい。

これらホスファゼン化合物の中でも耐熱性・難燃性のバランスを考慮すると、ホスファゼン化合物に含まれるリン原子上の置換基の全量に対して、90%以上が非置換あるいは置換フェノキシ基であることが好ましい。

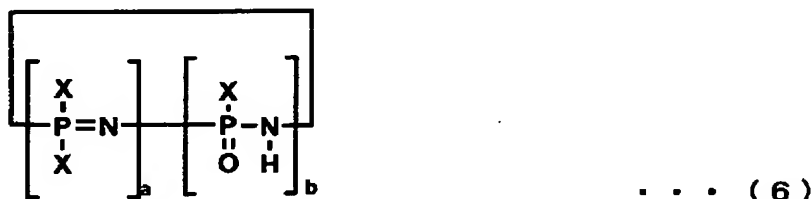
[0026] また、ホスファゼン化合物は環状三量体、環状四量体等の環状体や鎖状ホスファゼンといった構造の異なる混合物であってよいが、難燃樹脂組成物の加工性は環状三量体、四量体含有率が高いほど好ましい傾向にある。具体的には環状三量体及

び／又は四量体化合物を80重量％以上含むホスファゼン化合物が好ましい。さらに好ましくは、三量体を70重量％以上、より好ましくは三量体を80重量％以上含有することが好ましい。

[0027] また、ホスファゼン化合物は、置換基の種類や構造の違いによっても異なるが、液状、ワックス状、固体状等、さまざまな形態を取ることができ、本発明の効果を損なわないものであれば、どのような形状でも構わない。固体状態の場合、嵩密度が $0.45\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、好ましくは $0.45\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、更に好ましくは $0.75\text{g}/\text{cm}^3$ 以下である。

[0028] 該ホスファゼン化合物中に含有するナトリウム、カリウム等のアルカリ金属成分は、ホスファゼン化合物の全重量に基づいて、それぞれ200ppm以下、さらに好ましくは50ppm以下であり、より好ましくは、全アルカリ金属成分が50ppm以下である。また、一般式(2)中の置換基Xのうち少なくとも一つが水酸基であるホスファゼン化合物、即ちP—OH結合を含有する環状ホスファゼン化合物の含有量が1重量％未満であることが望ましく、且つ、該ホスファゼン化合物中に含有する塩素含有量が、ホスファゼン化合物の全重量に基づいて、1000ppm以下、好ましくは500ppm以下、さらに好ましくは300ppm以下であることが望ましい。

[0029] 一般式(2)中の置換基Xのうち少なくとも一つが水酸基であるホスファゼン化合物は、一般式(6) (式中の $a+b=n$ であり、 n は3以上の整数である。また、式中のXは独立してアリールオキシ基またはアルコキシ基を示す。)で表されるオキソ体構造をとることもある。このようなオキソ体化合物も水酸基含有ホスファゼン化合物と同様に1重量％未満であることが望ましい。一般式(3)で表される鎖状構造を有するホスファゼン化合物でも同様である。



[0030] ホスファゼン化合物に含有する水分量は、電気特性、耐加水分解性等を考慮した

場合、ホスファゼン組成物の全重量に基づいて1000ppm以下、好ましくは800ppm以下、より好ましくは650ppm以下、さらに好ましくは500ppm以下、特に好ましくは300ppm以下である(カールフィッシャー法による)。また、JIS K6751に基づき測定されたホスファゼン化合物の酸価が1.0以下、好ましくは0.5以下であることが望ましい。

[0031] (C)芳香族樹脂

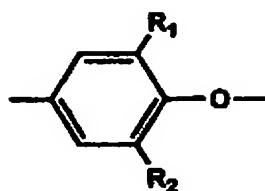
本発明においては、(A)成分、(B)成分の他に、炭化皮膜の形成をより促進する目的で、芳香族樹脂を含有してもよい。

本発明で用いられる芳香族樹脂は、燃焼時に炭化皮膜を形成し易い樹脂であれば特に規定はされず、従来公知の芳香族樹脂を好適に用いることができる。一例を挙げると、ASTM D2863に基づいて測定された酸素指数が24以上であり、且つ、主鎖に芳香族分子を20mol%以上含有している樹脂であることが好ましい。より好ましくは30mol%以上、更に好ましくは40mol%以上、特に好ましくは50mol%以上含有していることが好ましい。具体的には、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、芳香族ポリアミド樹脂、芳香族ポリエステル系樹脂、フェノール樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂が挙げられる。その中でも誘電特性、耐熱性、機械物性等も考慮すると、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂が好ましく、特にポリフェニレンエーテル系樹脂が好適に用いられる。これらの樹脂は一種単独で用いても、二種以上を併用して用いてもよい。

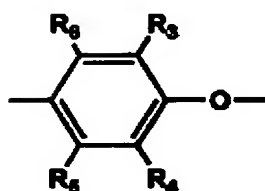
また、(C)成分の芳香族樹脂を用いる場合、(A)、(B)及び(C)成分のみで樹脂組成物として用いることもできる。

[0032] (C-1)ポリフェニレンエーテル系樹脂

本発明で好適に用いることができるポリフェニレンエーテル樹脂は、一般式(7)及び/または(8)で表される繰り返し単位を有する単独重合体、あるいは共重合体であることが好ましい。



... (7)



... (8)

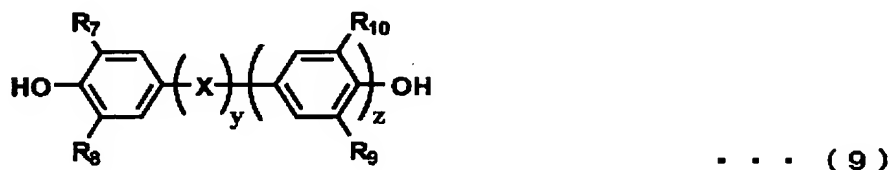
(ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 はそれぞれ独立に炭素1～4のアルキル基、アリール基、水素を表す。但し、 R_5 、 R_6 は同時に水素ではない。)

[0033] ポリフェニレンエーテル樹脂の単独重合体の代表例としては、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジエチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-n-プロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジ-n-プロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-n-ブチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1, 4-フェニレン)エーテル、等のホモポリマーが挙げられる。

[0034] この中で、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテルが好ましく、特開昭63-301222号公報等に記載されている、2-(ジアルキルアミノメチル)-6-メチルフェニレンエーテルユニットや2-(N-アルキル-N-フェニルアミノメチル)-6-メチルフェニレンエーテルユニット等を部分構造として含んでいるポリフェニレンエーテルは特に好ましい。

[0035] ここでポリフェニレンエーテル共重合体とは、フェニレンエーテル構造を主単量体単位とする共重合体である。その例としては、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体、2, 6-ジメチルフェノールとo-クレゾールとの共重合体、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノール及びo-クレゾールとの

共重合体、2, 6-ジメチルフェノールと下記一般式(9)で示されるビスフェノールとの共重合体等がある。



(ここで、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} は独立に炭素1～4のアルキル基、アリール基、水素を表す。また、式中Xは、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、または $-\text{O}-$ を、yは0又は1を表し、zは0又は1を表す。)

[0036] 本発明においては、ポリフェニレンエーテル樹脂の一部または全部に、カルボキシ基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基、シリル基、水酸基、無水ジカルボキシル基などの反応性官能基を、グラフト反応や、共重合など何らかの方法で導入した変性ポリフェニレンエーテル樹脂も本発明の目的を損なわない範囲で利用できる。これらは1種又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0037] ポリフェニレンエーテル樹脂の一部又は全部を、不飽和カルボン酸又はその官能的誘導体で変性させた変性ポリフェニレンエーテル樹脂は、特開平2-276823号公報、特開昭63-108059号公報、特開昭59-59724号公報等に記載されている。例えばラジカル開始剤の存在下または非存在下において、ポリフェニレンエーテル樹脂に不飽和カルボン酸やその官能的誘導体を溶融混練し、反応させることによって製造される。あるいは、ポリフェニレンエーテルと不飽和カルボン酸やその官能的誘導体とをラジカル開始剤存在下または非存在下で有機溶剤に溶かし、溶液下で反応させることによって製造される。

[0038] 不飽和カルボン酸又はその官能的誘導体としては、例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ハロゲン化マレイン酸、シス-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エンド-シス-ビスシクロ-(2, 2, 1)-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸、これらのジカルボン酸の酸無水物、エステル、アミド、イミド、アクリル酸、メタクリル酸、これらモノカルボン酸のエステル、アミドなどが挙げられる。また、飽和カルボン酸であるが変性ポリ

フェニレンエーテルを製造する際の反応温度でそれ自身が熱分解し、本発明で用いる官能的誘導体となり得る化合物も用いることができ、具体的にはリンゴ酸、クエン酸などが挙げられる。これらは1種又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0039] 本発明で用いることのできるポリフェニレンエーテルの分子量は、本発明の効果を損なわない範囲であれば、何等制限されるものではない。具体的には、数平均分子量が500〜30000のものを好適に用いることができる。成型加工性に特に優れた組成物を得る必要がある場合には、ポリフェニレンエーテルの数平均分子量が500以上、5000以下のもの、好ましくは1200以上、4000以下のものを好適に用いることができる。耐熱性が特に優れた組成物を得る必要がある場合には、ポリフェニレンエーテルの数平均分子量が5000を超えるものを用いることが好ましい。ポリフェニレンエーテルは、樹脂組成物とした場合に特に求められている特性に合わせて、適宜適当な分子量のものをを用いればよい。

[0040] (C-2)ポリカーボネート樹脂

本発明で好適に用いることができるポリカーボネート樹脂は、下記一般式(10)で表される繰り返し単位を有する重合体であることが好ましい。



(式中のArは、二価の炭素数4〜200の芳香族基含有基であり、一例を挙げると、フェニレン、ビフェニレン、ターフェニレン、ナフチレンや、下記一般式(11)で示される基である。)



(式中Xは、—O—、—S—、—C(O)—、—C(O)O—、—C(O)NH—、下記一般式(12)または(13)で表される基である。)



(式中 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数が1～20アルキル基またはアリール基を表し、置換基上の水素原子はフッ素原子で置換していてもよい。)

[0041] また、本発明で好適に用いることのできるポリカーボネート樹脂は、分岐構造を有していてもよい。また、オルガノシロキサンで変性されたポリオルガノシロキサン変性ポリカーボネート系樹脂も好適に用いることができる(例えば、特開平6-100684号公報、特開平10-182832号公報等に記載の樹脂等)。

これらは1種又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0042] ポリカーボネート樹脂の末端基としては、本発明の効果が得られるものであれば特に規定はされない。例示すると、アルキル基、アルキルカーボネート基、アリール基、アリールカーボネート基等が挙げられ、末端基として二種以上の基を結合することもできる。

[0043] 本発明で好適に用いることのできるポリカーボネート樹脂の分子量は、本発明の効果を損なわない範囲であれば、何等制限されるものではない。具体的には、ポリスチレン換算数平均分子量が1000～100000のもの、好ましくは2000～70000のもの、より好ましくは5000～25000のものを好適に用いることができる。ポリカーボネート樹脂は、樹脂組成物とした場合に特に求められている特性に合わせて、適宜適当な分子量のものをを用いればよい。

[0044] 本発明で好適に用いることのできるポリカーボネート樹脂の製造方法は従来公知の方法を広く用いることができ、何等規定されるものではない。一例を挙げると、ホスゲ

ン法、エステル交換法等で製造されたものを好適に用いることができる。

[0045] (C-3)芳香族ポリアミド樹脂

本発明で好適に用いることのできる芳香族ポリアミド樹脂は、本発明の効果を発揮するものであれば従来公知のものを広く用いることができ、特に制限されない。一例を挙げると、 ϵ -カプロラクタム、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン等のポリアミド形成性モノマーを適宜組み合わせ得られるホモポリマー、共重合体及びこれらの混合物を用いることができる。

[0046] 具体的には、ポリアミド6I、ポリアミド6T、ポリアミド9T、ポリアミドMXD6、ポリアミド66/6I、ポリアミド66/6T、ポリアミド6T/6I、ポリアミド66/6I/6、ポリアミド66/6I/11、ポリアミド66/6I/12、ポリアミド66/6I/610、ポリアミド66/6I/612等を挙げることができる。これらは一種単独又は二種以上の混合物として用いることができる。

[0047] 本発明によるポリアミド樹脂の分子量は、何等規定されるものではないが、JIS K6810規格に示される硫酸相対粘度が1.5〜3.5の範囲にあるものを好適に用いることができる。

[0048] (C-4)サーモトロピック液晶

本発明で好適に用いることのできるサーモトロピック液晶は、本発明の効果を発揮するものであれば従来公知のものを広く用いることができ、特に制限されない。一例を挙げると、p-ヒドロキシ安息香酸及びエチレンテレフタレートの主構成単位とするサーモトロピック液晶ポリエステル、p-ヒドロキシ安息香酸及び2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸を主構成単位とするサーモトロピック液晶ポリエステル、p-ヒドロキシ安息香酸及び4, 4'-ヒドロキシビフェニル並びにテレフタル酸を主構成単位とするサーモトロピック液晶ポリエステルなどが挙げられ、特に制限はない。

[0049] 本発明で好適に用いられるサーモトロピック液晶は、必要に応じて本発明の特徴と効果を損なわない程度の少量の範囲で、他の芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオー

ル、芳香族ヒドロキシカルボン酸から生成する構造単位を導入することができる。

[0050] 本発明のサーモトロピック液晶の熔融時での液晶状態を示し始める温度(以下、液晶開始温度という)は、好ましくは150〜350℃、さらに好ましくは180〜320℃である。液晶開始温度をこの範囲にすることは、得られる樹脂組成物を好ましい色調と耐熱性と成形加工性バランスの良いものとする。

[0051] 本発明で好適に用いられるサーモトロピック液晶の見かけの熔融粘度(液晶開始温度+30℃で剪断速度100/秒)は本発明の効果が得られる範囲であれば特に規定はない。特に流動性が必要な場合の熔融粘度は10〜3,000Pa・sであることが好ましく、より好ましくは10〜2,000Pa・s、特に好ましくは10〜1,000Pa・sである。

[0052] (C-5)ポリフェニレンスルフィド系樹脂

本発明で好適に用いることができるポリフェニレンスルフィド系樹脂は、本発明の効果を発揮するものであれば従来公知のものを広く用いることができ、特に制限されない。一例を挙げると、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドケトン、ポリビフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホン等が挙げられ、特にポリフェニレンスルフィドを好適に用いることができる。

[0053] 本発明で好適に用いられるポリフェニレンスルフィドは300℃における熔融粘度(剪断速度1,000/秒)が100〜10,000ポイズのものの中から任意に選ぶことができる。構造は直鎖状、分岐状いずれでもよく、中でも直鎖状のものを好適に用いることができる。

[0054] また、ポリフェニレンスルフィドは、-SX基(Sは硫黄原子、Xはアルカリ金属または水素原子である)量が、ポリフェニレンスルフィドの重量に対して、15 μ mol/g以上、好ましくは18〜35 μ mol/g、特に好ましくは20〜30 μ mol/gであるものが好ましい。

[0055] 本発明において好適に用いられるポリフェニレンスルフィドの製造方法は、通常、ハロゲン置換芳香族化合物、例えばp?ジクロルベンゼンを硫黄と炭酸ソーダの存在下で重合させる方法;極性溶媒中で硫化ナトリウムあるいは硫化水素ナトリウムと水酸化ナトリウムまたは硫化水素と水酸化ナトリウムあるいはナトリウムアミノアルカノエートの存在下で重合させる方法;p?クロルチオフェノールの自己縮合等が挙げられる。中で

もN?メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒やスルホラン等のスルホン系溶媒中で硫化ナトリウムとp?ジクロルベンゼンを反応させる方法が適当である。

[0056] ポリフェニレンスルフィドの製造方法は、公知の方法で得られるものであれば特に限定されるものではない。例えば、米国特許第2513188号明細書、特公昭44?27671号公報、特公昭45?3368号公報、特公昭52?12240号公報、特開昭61?225217号、米国特許第3274165号明細書、特公昭46?27255号公報、ベルギー特許第29437号明細書、特開平5?222196号公報等に記載された方法で得ることが出来る。

[0057] (C-6)フェノール系樹脂

本発明において好適に用いられるフェノール系樹脂としては、従来公知のものを好適に用いることができる。一例を挙げると、フェノールとアルデヒドを塩基性触媒で付加、縮合して得られるレゾール型フェノール樹脂、フェノールとアルデヒドを酸触媒で付加、縮合して得られるノボラック型フェノール樹脂等がある。中でもノボラック型フェノール樹脂が好適に用いられる。これらのフェノール系樹脂は一種単独でも二種以上を併用して用いてもよい。

[0058] また、本発明で用いられるフェノール系樹脂の数平均分子量は、特に制限はされないが、300～50000のものが好適に用いられる。分子量の異なるフェノール系樹脂を併用してもよい。

[0059] (難燃剤組成物の配合割合)

難燃剤組成物の配合割合は、本発明の効果が得られる範囲であれば特に規定はされない。本発明の効果を効率良く得ようとした場合、(A)成分と(B)成分の配合割合は、(A)成分と(B)成分の合計100重量部中、(A)成分を0.1～60重量部、(B)成分を99.9～40重量部、好ましくは(A)成分を0.1～50重量部、(B)成分を99.9～50重量部である。(A)成分として(A-2)成分のみを添加する場合、より好ましくは(A-2)成分を0.1～37重量部、(B)成分を99.9～63重量部である。

[0060] また、(C)成分の芳香族樹脂を配合する場合の配合割合は、(C)成分と(B)成分の重量比が(C)/(B)=95/5～5/95、より好ましくは、特に好ましくは(C)/(B)=90/10～10/95である。

[0061] (難燃剤組成物の使用用途)

本発明の難燃剤組成物は、広範囲で好適に使用することができ、使用方法、使用分野は特に規定されない。好適な使用方法として、一例として挙げると、樹脂用難燃剤、ゴム、潤滑剤、リチウムイオン電池、太陽電池、燃料電池、不燃性電解液、電池電装用、離形剤、離形膜、粗化面形成材、撥水剤等に好適に用いられる。

また、難燃助剤として(C)成分を添加する場合、難燃剤組成物を樹脂組成物として使用することもでき、電子・電気用途、産業用機械、住設機器、航空機部品、自動車部品、ハウジング等の用途で好適に用いられる。

[0062] (難燃剤組成物の形状)

本発明における難燃剤組成物の形状は、本発明の効果が達成できるものであれば特に規定するものではない。例えば、粉体、錠剤型、ペレット、塊状、ワックス、液体、オイル等の状態で供給される。また、必要であれば、難燃剤組成物を気化させて用いることもできる。また、本発明における難燃剤組成物においては、各成分は完全に相溶させてもよいし、完全に相溶させることなく単純に混合させて用いてもよい。また、相溶させたものと単純混合のものとの混合物でもよい。

[0063] (難燃剤組成物と樹脂との組合せ)

本発明の難燃剤組成物は、従来公知の樹脂と組み合わせて難燃性樹脂組成物として使用することができる。難燃性樹脂組成物のための使用に供される樹脂は何等規定されるものではなく、公知の硬化性樹脂、熱可塑性樹脂が好適に使用される。一例を挙げると、熱可塑性樹脂としては、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ハイインパクトポリスチレン、エラストマー含有ポリスチレン、シンジオタクテックポリスチレン系樹脂、ABS系樹脂、AS系樹脂、生分解性樹脂、ポリカーボネート-ABS樹脂のアロイ、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート等のポリアルキレンテレフタレート系樹脂、ポリアミド系樹脂、サーモトロピック液晶等が挙げられる。特にポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ABS系樹脂、ポリケトン系樹脂、ポリフェニレンエーテルとポリスチレンのアロイ、ポリフェニレンエーテルとポリ

アミドのアロイ、ポリフェニレンエーテルとサーモトロピック液晶とのアロイ、ポリフェニレンエーテルとポリフェニレンスルフィドとのアロイが好適に使用される。

[0064] 難燃性樹脂組成物のための使用に供される硬化性樹脂としては、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、エポキシ樹脂、シアネート樹脂、キシレン樹脂、トリアジン樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ウレタン樹脂、オキセタン樹脂、ケトン樹脂、アルキド樹脂、フラン樹脂、スチリルピリジン樹脂、シリコン樹脂、合成ゴム等が挙げられる。特にエポキシ樹脂が好適に使用される。

[0065] 本発明で使用される樹脂は、一種単独でも、二種以上の樹脂を組み合わせ用いてもよい。

難燃剤組成物と樹脂を組み合わせ難燃性樹脂組成物として用いる場合において、難燃剤組成物の一成分として(C)成分も添加するときには、使用する樹脂は(C)成分として添加した樹脂とは異なる樹脂である。

[0066] (難燃性樹脂組成物における各成分の配合割合)

本発明の難燃性樹脂組成物における難燃剤組成物と樹脂との配合割合は、本発明の効果を達成することのできる割合であればよく特に規定はされない。樹脂成分(a)の100重量部に対し、難燃剤組成物(b)を1〜1000重量部であることが好ましい。より好ましくは(a)成分100重量部に対し、(b)成分は1〜500重量部、更に好ましくは3〜400重量部である。

[0067] (添加剤)

本発明による難燃剤組成物、難燃性樹脂組成物においては、本発明の効果が達成できる範囲で、従来公知のノンハロゲン、ノンアンチモンの難燃剤を併用することができる。このような難燃剤としては例えば、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、フェニルクレジルホスフェート、フェニルキシレニルホスフェート、クレジルキシレニルホスフェート、レゾルシノールフェニルホスフェート、ハイドロキノフェニルホスフェート等のリン酸エステル類;ビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)、ビスフェノールAビス(ジクレジルホスフェート)、ビスフェノールSビス(ジフェニルホスフェート)、レゾル

シノールビス(ジフェニルホスフェート)、レゾルシノールビス(ジキシレニルホスフェート)、ハイドロキノンビス(ジフェニルホスフェート)、ハイドロキノンビス(ジキシレニルホスフェート)等の縮合リン酸エステル類;トリアリールホスフィン、トリアルキルホスフィン、ビス(ジアリールホスフィノ)ベンゼン、トリス(ジアリールホスフィノ)ベンゼン等の三級ホスフィン類の酸化物や硫化物;ホスフィン酸やホスホン酸等の金属塩、アミド、アンモニウム塩、メラミンとの誘導体;水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、アルミン酸カルシウム等の金属水酸化物;メラミン、メラム、メレム、メロン、メチレンジメラミン、エチレンジメラミン、デカメチレンジメラミン、1, 3-シクロヘキシルジメラミン、4, 4'-ジエチレンジメラミン、ジエチレントリメラミン、ベンゾグアナミン、ジベンゾグアナミン、サクシノグアナミン、メチルグアナミン、アセトグアナミン、メラミン樹脂等;上記化合物のシアヌル酸塩、硫酸塩、リン酸塩、硼酸塩;2-ジブチルアミノ-4, 6-ジメルカプト-S-トリアジン、2-N-フェニルアミノ-4, 6-ジメルカプト-S-トリアジン、2, 4, 6-トリメルカプト-S-トリアジン、トリアリルシアヌレート、トリメタアリルイソシアヌレート等のトリアジン系化合物;硼酸、硼酸亜鉛化合物等の硼素含有化合物;ポリオルガノシロキサン、シルセスキオキサン、シリコン樹脂等の珪素含有化合物;シリカ、カオリンクレー、タルク、ウォラストナイト等の無機珪素化合物が挙げられる。このような難燃剤を添加して更なる難燃性の向上も可能である。

[0068] また、本発明の難燃剤組成物、難燃性樹脂組成物には、機械物性を向上させる目的で、従来公知の充填材を配合することができる。例えば、シリカ、カオリンクレー、タルク、ウォラストナイト、酸化チタン、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラス繊維、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、珪酸カルシウム、チタン酸カリウム、硼酸アルミニウム、硼酸マグネシウムや、ケナフ繊維、炭素繊維、シリカ繊維、アルミナ繊維、石英繊維等の繊維状補強剤や、非繊維状補強剤が挙げられる。これらは、有機物や無機物等で被覆されていてもよい。

[0069] 本発明の難燃剤組成物あるいは難燃剤組成物を含有する難燃性樹脂組成物を使用する場合、剛性や寸法安定性等の他の特性を付与するため、本発明の効果を損なわない範囲で他の添加剤、例えば可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤などの安定剤、硬化剤、硬化促進剤、帯電防止剤、導電性付与剤、応力緩和剤、

離型剤、結晶化促進剤、加水分解抑制剤、潤滑剤、衝撃付与剤、摺動性改良剤、相溶化剤、核剤、強化剤、補強剤、流動調整剤、染料、増感材、着色用顔料、ゴム質重合体、導電性高分子等を予め添加することができる。

[0070] (難燃剤組成物における各成分の配合順序)

本発明における難燃剤組成物において、各成分の配合方法は、本発明の効果が達成できる方法であれば特に規定するものでない。(A)成分と(B)成分及び、必要に応じて(C)成分を予め混合して用いてもよいし、(A)成分と(B)成分を混合した後、(C)成分を配合してもよい。

[0071] (難燃剤組成物と樹脂の配合方法)

本発明における難燃剤組成物と熱可塑性樹脂との配合方法は、本発明の効果が達成できる方法であれば特に規定するものではない。例えば、押出機、加熱ロール、ニーダー、パンバリーミキサー等の混練機を用いて混練製造することができる。その中でも押出機による熔融混練が、生産性の面で好ましい。熔融混練温度は、ベース樹脂の好ましい加工温度に従えばよく、目安としては140〜360℃の範囲、好ましくは180〜320℃の範囲である。

[0072] また本発明の難燃剤組成物((C)成分を含むもの)あるいは難燃性樹脂組成物の成形体は、射出成形、シート成形、ブロー成形、インジェクションブロー成形、インフレーション成形、押出成形、発泡成形、フィルム成形等、公知の方法で成形することが可能である。また、圧空成形、真空成形等の二次加工成形法も用いることができる。

[0073] また、本発明における難燃剤組成物を硬化性樹脂に配合する場合には、樹脂組成物を製造するための成分を、無溶媒で、若しくは、必要に応じて均一に混合できる溶媒を用いて混合した後、溶媒を除去して樹脂混合物を得て、これを金型内へ注形し硬化させた後冷却し、型から取り出すことにより成型品を得る方法でもよい。また、型に注型し、熱プレスにより硬化させることもできる。各成分を溶解させる為の溶媒は各種材料を均一に混合することができ、且つ、使用することによって本発明の効果を損なわないものであれば特に限定されるものではない。一例としてはトルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、

ジメチルホルムアミド、メチルセルソルブ、メタノール、エタノール、n-プロパノール、is-
o-プロパノール、n-ブタノール、n-ペンタノール、n-ヘキサノール、シクロヘキサノ-
ール、n-ヘキサン、n-ペンタン等が挙げられる。

[0074] また、加熱ロール、ニーダー、バンバリーミキサー、押出機等の混練機を用いて混
練製造した後、冷却、粉碎し、さらにトランスファー成形、射出成形、圧縮成形等によ
り成形を行う方法も一例として挙げることができる。また、硬化方法は使用する硬化剤
により異なるが、特に限定はされない。例としては、熱硬化、光硬化、UV硬化、圧力
による硬化、湿気による硬化等が挙げられるが、本発明の効果が達成できる硬化方
法であれば規定されるものではない。各成分を混合させる順序は、本発明の効果が
達成できる方法であれば特に規定するものではない。樹脂組成物の製造方法は、そ
れぞれの樹脂の適性に応じて、好ましい方法を用いることができる。

[0075] (難燃剤組成物と樹脂の配合比率)

本発明の難燃剤組成物と樹脂とを組み合わせ、難燃性樹脂組成物とするときの両
者の比率は、用いられる樹脂ごとに難燃性に差があるため、一概に決めることは出来
ない。難燃性樹脂組成物中のリン濃度としては、難燃化しやすいポリフェニレンエー
テル系樹脂、ポリカーボネイト系樹脂を用いた場合では0.3重量%以上、燃えやす
いポリスチレン、ポリブタジエン、スチレン共重合エラストマー、ABS樹脂、エポキシ
樹脂、フェノール樹脂等を用いた場合では0.5重量%以上であることが好ましい。リ
ン濃度を5重量%以上としなければ難燃性を付与できない場合は、難燃性樹脂組成
物中の難燃剤組成物比率が大きくなりすぎて非現実的である上、樹脂の表面に滲み
出すこともあり好ましくない。

[0076] (難燃性樹脂組成物の用途)

本発明の難燃剤組成物を用いた難燃性樹脂組成物は、コイルボビン、フライバック
トランス、コネクタ、偏光ヨーク等の電気・電子機器部品；プリント配線板、プリント基
板、封止剤、電気絶縁材料、電気被覆剤、積層板、高速演算用ワニス、先端複合材
料、電線、アンテナ剤、ケーブル、高性能成型材料等の電気・電子材料用途；塗料、
接着剤、コーティング材、食器、ボタン、繊維・紙処理剤、化粧板、UV硬化型インキ
、シーラント、合成皮革、断熱緩衝材料、塗膜防水材、防食ライニング、鋳型用バイン

ダー、ラッカー、ペイント、インキの改質材、樹脂変性材、航空機内装剤、複合材料用マトリックス、家庭用品、OA機器、AV機器、電池電装用、照明機器、自動車部品用途、ハウジング用途、ETC、ITC、携帯電話等に最適に使用される。

[0077] 実施例

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の例に限定されるものではない。

最初に諸物性の評価方法について説明する。

1) 難燃性

UL-94垂直燃焼試験に基づき、約1.6mm又は3.2mm厚みの射出成形試験片、若しくは2mm厚みの硬化試験片を用い、10回接炎時の平均燃焼時間と燃焼時の滴下物による脱脂綿着火の有無を評価した。

[0078] 2) 燃焼時の発煙性

UL-94垂直燃焼試験は、UL燃焼テストチャンバー(HVUL-C; (株)東洋精機製作所製)を用いて行った。燃焼試験時に発生する煙がチャンバーからほとんど漏れでなかった場合は○、少し漏れ出た場合は△、多量に漏れ出た場合は×として、目視により評価を行った。

[0079] 3) TGA(Thermogravimetric Analysis;熱重量分析)

サンプル約10mgを、パーキンエルマー社製Thermal Analysis System 7 Seriesを用いて、30ml/分の窒素気流中、10℃/分の速度で600℃まで昇温したときの重量について、5%減量した時の温度と50%減量した時の温度の差を測定した。

[0080] 4) 水分量測定

設定温度150℃で、カールフィッシャー法により測定した。

[0081] 5) 熱安定性(モールドデポジット:MDの発生の有無)

シリンダー温度260℃、金型温度60℃に設定した射出成型機を用いて、長さ128mm×幅12.8mm×厚さ1.6mmの成形試験片を成形し、20ショット後の金型表面状態を目視により観察した。

○:MDの発生が極めて少ない。

×:MD の発生が多い。

[0082] 6) 耐熱性(DTUL(Deflection Temperature under Load))— 熱可塑性樹脂

ASTM-D-648に基づき、厚さ6.4mmの試験片を用いて、18.6kg荷重にて耐熱性(DTUL)を測定した。

7) 耐熱性(DTUL)— 硬化性樹脂

ASTM-D-648の方法により、厚さ2mmの試験片を用いて、4.6kg荷重にて耐熱性(DTUL)を測定した。

[0083] 8) 誘電特性

厚さ約2mm(表4)又は、約2.5mm(表16、17、20)の成型片を用いて、比誘電率、比誘電正接を周波数1GHzにて容量法で測定した。

9) アイゾッド衝撃強度(ノッチ付き)

ASTM D256の方法により、厚さ6.4mmの試験片を用いて測定した。

[0084] 10) 離型性

下記設定温度にて、射出成形により、ASTM-D-638ダンベル型試験片を成形し、成形した際に、試験片およびランナーの金型から型離れのし易さの程度を目視判定した。離型が良いものは○、離型が良くないものは×で表した。

実施例40〜42、比較例20〜23 バレル温度220℃、金型温度60℃

実施例67、比較例42、43 バレル温度280℃、金型温度80℃

実施例68、比較例44 バレル温度 280℃、金型温度90℃

実施例69 バレル温度 320℃、金型温度90℃

11) 押出作業性

加熱シリンダーの最高温度を下記の温度で設定し、スクリー直径25mmの二軸押出機で、スクリー回転数300rpmで熔融混合した。

実施例40〜48、実施例50、実施例53、比較例20〜27 — 220℃

実施例49、51、52、54〜66、比較例28〜41 — 300℃

実施例67、比較例42〜43 — 280℃

実施例68、比較例44 — 260℃

実施例69 - 325°C

実施例70〜72、比較例45〜50 - 260°C

10分間溶融混錬を行ったときに、ストランドが途中で二度以上切れたものは×、一度切れたものを△、一度も切れなかったものを○として目視により判定を行った。

12) 耐吸湿性

厚さ約2mmの成型片を、恒温恒湿槽にて設定温度85°C、相対湿度95%RHの条件下で64時間加湿し、加湿前後の重量の差を測定した。加湿後の重量と加湿前の重量の差を、加湿前の重量で割り100を乗じた数が、2%以下のものを○、2〜2.4%のものを△、2.4%を超えるものを×として、耐吸湿性の指標とした。

[0085] 実施例及び比較例で用いた各成分は以下のものである。

(A-1) 金属酸化物

(M-1)

酸化ニッケル (NiO; 和光純薬工業(株) 社製)

(M-2)

酸化パラジウム (PdO; 和光純薬工業(株) 社製)

(M-3)

酸化ニオブ (Nb_2O_5 ; 和光純薬工業(株) 社製)

(M-4)

酸化亜鉛 (ZnO; 和光純薬工業(株) 社製)

(M-5)

フェロセン(和光純薬工業(株) 社製)

(M-6)

酸化鉄 (Fe_2O_3 ; 和光純薬工業(株) 社製)

(M-7)

ポリオルガノシロキサン (SH710; 信越化学(株) 社製)

(M-8)

水酸化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{OH})_2$; 和光純薬工業(株) 社製)

(M-9)

酸化鉄(TIC-8048D;戸田工業(株)社製)

(M-10)

酸化モリブデン(MoO_3 ;和光純薬工業(株)社製)

(M-11)

酸化バナジウム(V_2O_5 ;和光純薬工業(株)社製)

(M-12)

四三酸化鉄(Fe_3O_4 ;和光純薬工業(株)社製)

(M-13)

酸化銅(II) (CuO ;和光純薬工業(株)社製)

(M-14)

酸化銅(I) (Cu_2O 和光純薬工業(株)社製)

[0086] (A-2) 三価のリン化合物

(P-1)

トリフェニルホスフィン(和光純薬工業(株)社製)

(P-2)

トリス(m-メチルフェニル)ホスフィン(和光純薬工業(株)社製)

(P-3)

1-ブロモ-2-メチルベンゼン(TolBr)と金属マグネシウムから調製した2-メチルフェニルマグネシウムブロマイド(TolMgBr)と三塩化リンとの反応により得たトリス(o-メチルフェニル)ホスフィン

(P-4)

1-ブロモ-2, 4, 6-トリメチルベンゼン(MesBr)とマグネシウムから調製したメシチルマグネシウムブロマイド(MesMgBr)と三塩化リンとの反応により得たトリメシチルホスフィン(Mes_3P)

[0087] (B) ホスファゼン化合物

(FR-1)

下記化学式(14)において $n=3$ のものが93.6重量%、 $n=4$ のものが4.0重量%、 $n \geq 5$ のものが2.4重量%を占めるフェノキシホスファゼン(5%減量温度;336℃、

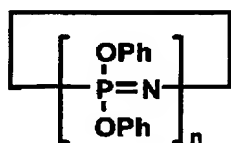
50%減量温度;398℃、500℃残渣量;4.7重量%、酸価;0.17、含有水分量;182ppm)

(FR-2)

下記化学式(14)において、n=3が88.7重量%、n=4が6.2重量%、n≥5が5.1重量%であるフェノキシホスファゼン。5%減量温度;339℃、50%減量温度;404℃、500℃残渣量8.7重量%、酸価0.22、含有水分量;225ppm。

[0088] (FR-3)

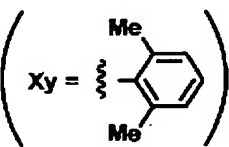
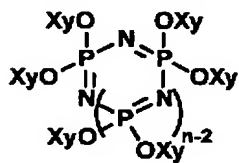
下記化学式(14)において、n=3のものが85.3重量%、n=4のものが9.3重量%、n≥5のものが5.4重量%であるフェノキシホスファゼン(5%減量温度;318℃、50%減量温度;421℃、500℃残渣量;14.2重量%、酸価1.04、含有水分量;1100ppm)



... (14)

[0089] (FR-4)

下記化学式(15)において、n=3のものが99.3重量%、n=4のものが0.7重量%であるキシレノキシホスファゼン(5%減量温度;349℃、50%減量温度;418℃、500℃残渣量;11.0重量%、酸価;0.23、含有水分量;137ppm)



... (15)

[0090] (樹脂及びその他の成分)

(1) ポリフェニレンエーテル系樹脂

(PPE-1)

GPCによって測定したポリスチレン換算数平均分子量が2600のポリ-2,6-ジメチ

ルー1, 4-フェニレンエーテル

(PPE-2)

GPCによって測定したポリスチレン換算数平均分子量が2100のポリ-2, 6-ジメチルー1, 4-フェニレンエーテル

(PPE-3)

GPCによって測定したポリスチレン換算数平均分子量が3600のポリ-2, 6-ジメチルー1, 4-フェニレンエーテル

[0091] (PPE-4)

エポキシ基により官能化されたポリフェニレンエーテル:PPE-1を500g、AER250を200g及びトリ-n-ブチルアミン(和光純薬工業(株)製)15gをよく混合した後、オートクレーブに密閉し、130℃、1時間加熱して得た。

(PPE-5)

30℃のクロロホルム溶液で測定した η_{sp}/c が0.54のポリ-2, 6-ジメチルー1, 4-フェニレンエーテル

(PPE-6)

30℃のクロロホルム溶液で測定した η_{sp}/c が0.41のポリ(2, 6-ジメチルー1, 4-フェニレンエーテル)100重量部に無水マレイン酸0.5重量部を配合し、2軸押出機で330℃、300RPMで混練押出して、無水マレイン酸変性PPEペレットを得た。

[0092] (2)ポリカーボネート樹脂(PC)

パンライトL-1250Y(帝人化成(株)製);非難燃透明グレード

(3)ポリアミド樹脂

(PA66)

レオナ1300S(旭化成ケミカルズ(株)社製)

(PA66/6I)

ヘキサメチレンジアミン及び、アジピン酸とイソフタル酸の合計100重量部に対し、アジピン酸を18重量部、イソフタル酸を82重量部用いて重合して得られたポリアミド66/6I樹脂。

(PA6I/6T)

ヘキサメチレンジアミン及び、イソフタル酸とテレフタル酸の合計100重量部に対し、イソフタル酸を70重量部、テレフタル酸を30重量部用いて重合して得られたポリアミド6I/6T樹脂。

(4)ビスフェノールA型エポキシ樹脂(表中で“Epoxy”)

AER250(旭化成エポキシ(株)社製);エポキシ当量184~186

[0093] (5)ゴム補強ポリスチレン(HIPS)

ゴム含量9%、30℃、トルエン溶液で測定したマトリックスポリスチレンの η_{sp}/c が0.64、体積平均ゴム粒子径が1.5 μm のゴム補強ポリスチレン

[0094] (6)ポリスチレン(GPPS)

トルエン溶液で測定した η_{sp}/c が、0.8のポリスチレン

(7)アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂(ABS)

スタイラックABS(旭化成(株)社製)

(8)硬化剤

m-キシレン- α, α' -ジアミン(和光純薬工業(株)社製)

[0095] (9)メラミンシアヌレート

MC C-0(三菱化学(株)社製)

(10)PTFE

PTFE 6C-J(三井デュポンフロロケミカル(株)社製)

[0096] [実施例1~3、23~24、比較例1~4、14~15]

表1、表7に示す量のエポキシ樹脂及び(A)成分を、設定温度130℃のオイルバス中で混合した後、設定温度130℃のオイルバス中で(B)成分、必要によりメラミンシアヌレートを混合した。温度を保ったまま、mXDAを添加した後、型に流し込んだ。

次いで、100℃、0kgf/cm²で2分間、100℃/10kgf/cm²で2分間、100℃/40kgf/cm²で12分、熱プレス機で硬化させることにより試験片を成型して、物性評価を行い、表1及び表7の結果を得た。

[0097] [実施例4~22、25~39、比較例5~13、16~19]

表2~6及び表8~11に示す量のエポキシ樹脂及びPPEを、設定温度140℃のオイルバス中で溶解させて後、設定温度130℃のオイルバス中でホスファゼン化合物

を溶解し、(A)成分を混合した。温度を保ったまま、mXDAを添加した後、型に流し込んだ。

次いで、100℃、0kgf/cm²で2分間、100℃/10kgf/cm²で2分間、100℃/40kgf/cm²で12分、熱プレス機で硬化させることにより試験片を成型して、物性評価を行い、表2～6及び表8～11の結果を得た。

[0098] [表1]

表1		実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例	比較例
		1	2	3	1	2	3	4
(A)	NiO/重量部	4	—	—	—	—	4	—
	CuO/重量部	—	4	3	—	—	—	4
	Mg(OH) ₂ /重量部	—	—	—	—	4	—	—
(B)	FR-1/重量部	20	—	—	20	20	—	—
	FR-2/重量部	—	20	20	—	—	—	—
	FR-3/重量部	—	—	—	—	—	20	20
Epoxy/重量部		51	51	51	51	51	51	51
mXDA/重量部		9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2
メラミンシアヌレート/重量部		—	—	2	—	—	—	—
[UL-94] 2mm		V-2	V-2	V-2	V out	V out	V out	V out
燃焼時の発煙量		○	△	○	×	×	×	×

[0099] [表2]

表2		実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例
		4	5	6	5	6	7
(A)	NiO/重量部	2.0	—	—	—	—	—
	PdO/重量部	—	2.0	—	—	—	—
	Nb ₂ O ₅ /重量部	—	—	2.0	—	—	—
	ZnO/重量部	—	—	—	2.0	—	—
	フェロセン/重量部	—	—	—	—	2.0	—
	Mg(OH) ₂ /重量部	—	—	—	—	—	2.0
(B)	FR-1/重量部	8.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0
PPE-1/重量部		16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7
Epoxy/重量部		51.0	51.0	51.0	51.0	51.0	51.0
mXDA/重量部		9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2
[UL-94] 2mm		V-0	V-0	V-0	V-1	V out	V-1
平均燃焼時間/秒		3.0	3.2	4.9	8.2	13.8	7.8
最大燃焼時間/秒		8.1	6.9	9.8	14.0	32.7	18.3
燃焼時の発煙性		○	○	○	○	×	×
DTUL/℃		84.0	84.0	82.0	81.0	80.0	81.0
耐吸湿性		○	○	○	○	○	×

[0100] [表3]

表3

		実施例 7	比較例 8
(A)	NiO／重量部	0.5	0.5
(B)	FR-1／重量部	8	-
	FR-3／重量部	-	8
	PPE-1／重量部	16.7	16.7
	Epoxy／重量部	51	51
	mXDA／重量部	9.2	9.2
	[UL-94] 2mm	V-0	V-1
	平均燃焼時間／秒	4	7.7
	最大燃焼時間／秒	9.7	18.2
	燃焼時の発煙量	○	×
	DTUL／°C	85	84
	耐吸湿性	○	△

[0101] [表4]

表4

		実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 9	比較例 10	比較例 11
(A)	Cu ₂ O／重量部	2	-	-	-	-	-
	CuO／重量部	-	1	2	1	-	-
(B)	FR-2／重量部	10	8	8	-	8	-
	FR-3／重量部	-	-	-	8	-	8
	PPE-1／重量部	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7
	Epoxy／重量部	51	51	51	51	51	51
	mXDA／重量部	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2
	[UL-94] 2mm	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1	V out
	平均燃焼時間／秒	4.8	3.7	3.3	6.5	8.3	9.5
	最大燃焼時間／秒	8.9	9.8	8.3	15.2	25.5	31.2
	燃焼時の発煙量	○	○	○	×	△	×
	DTUL／°C	82	85	85	83	83	83
	耐吸湿性	○	○	○	△	○	△
	比誘電率 [1GHz]	-	-	3.04	-	3.12	-
	比誘電正接 [1GHz]	-	-	0.0184	-	0.0186	-

[0102] [表5]

表 5

		実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	比較例 12
(A)	NiO／重量部	0.1	0.5	1.0	2.0	4.0	2.0	0.5
	FR-1／重量部	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	6.0	-
(B)	FR-3／重量部	-	-	-	-	-	-	8.0
	PPE-1／重量部	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	20.0	16.7
	Epoxy／重量部	51.0	51.0	51.0	51.0	51.0	47.0	51.0
	mXDA／重量部	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	8.5	9.2
	[UL-94] 2 mm	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1
	平均燃焼時間／秒	4.5	4.0	3.3	3.0	2.2	4.5	7.7
	最大燃焼時間／秒	12.4	9.7	8.2	8.1	4.6	8.2	18.2
	燃焼時の発煙量	○	○	○	○	○	○	×
	耐吸湿性	○	○	○	○	○	○	△

[0103] [表6]

表 6

		実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	比較例 13
(A)	NiO／重量部	2.0	2.0	2.0	-	2.0	3.5	3.5
	CuO／重量部	-	-	-	2.0	-	-	-
	FR-1／重量部	8.0	8.0	8.0	-	-	20.0	-
(B)	FR-2／重量部	-	-	-	8.0	-	-	-
	FR-3／重量部	-	-	-	-	-	-	20.0
	FR-4／重量部	-	-	-	-	8.0	-	-
	PPE-1／重量部	-	-	-	-	16.7	10.0	10.0
	PPE-2／重量部	16.7	-	-	-	-	-	-
	PPE-3／重量部	-	16.7	-	16.7	-	-	-
	PPE-4／重量部	-	-	23.4	-	-	-	-
	Epoxy／重量部	51.0	51.0	36.4	51.0	51.0	90.0	90.0
	mXDA／重量部	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	16.2	16.2
	[UL-94] 2 mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V out
	平均燃焼時間／秒	3.5	2.9	3.3	3.6	4.3	4.9	10.1
	最大燃焼時間／秒	9.1	4.7	7.7	6.3	6.9	9.9	31.2
	燃焼時の発煙量	○	○	○	○	○	○	×
	耐吸湿性	○	○	○	○	○	△	×

[0104] [表7]

表 7

		実施例 23	実施例 24	比較例 14	比較例 15
(A)	P-1/重量部	10	-	10	-
	P-3/重量部	-	10	-	-
(B)	FR-1/重量部	20	20	-	20
	FR-3/重量部	-	-	20	-
	Epoxy/重量部	51	51	51	51
	mXDA/重量部	9.2	9.2	9.2	9.2
[UL-94] 2 mm		V-2	V-2	V out	V out
燃焼時の発煙量		△	△	×	×

[0105] [表8]

表 8

		実施例 25	比較例 16	比較例 17	比較例 18
(A)	P-1/重量部	2	2	-	8
	FR-1/重量部	8	-	8	-
(B)	FR-3/重量部	-	8	-	-
	PPE-1/重量部	16.7	16.7	16.7	16.7
	Epoxy/重量部	51	51	51	51
	mXDA/重量部	9.2	9.2	9.2	9.2
[UL-94] 2 mm		V-0	V out	V-1	V-1
平均燃焼時間/秒		3.6	9.4	8.8	9.9
最大燃焼時間/秒		9.4	32.6	25.9	20.2
燃焼時の発煙量		○	×	○	×
耐吸湿性		○	×	○	△

[0106] [表9]

表 9

		実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29
(A)	P-1/重量部	2	-	-	-
	P-2/重量部	-	2	-	-
	P-3/重量部	-	-	2	-
	P-4/重量部	-	-	-	1
(B)	FR-1/重量部	8	8	8	8
	PPE-1/重量部	16.7	16.7	16.7	16.7
	Epoxy/重量部	51	51	51	51
	MXDA/重量部	9.2	9.2	9.2	9.2
[UL-94] 2 mm		V-0	V-0	V-0	V-0
平均燃焼時間/秒		3.6	3.2	3.2	3.7
最大燃焼時間/秒		9.4	7	7.3	8.1
燃焼時の発煙量		○	○	○	○
耐吸湿性		○	○	○	○

[0107] [表10]

表 10					
	実施例 30	実施例 31	実施例 32	実施例 33	実施例 34
P-1/重量部	0.1	0.5	1	4	2
FR-1/重量部	8	8	8	8	6
PPE-1/重量部	20	16.7	16.7	16.7	16.7
Epoxy/重量部	47	51	51	51	51
MXDA/重量部	8.5	9.2	9.2	9.2	9.2
[UL-94] 2 mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
平均燃焼時間/秒	4.8	4.6	4.5	3.1	4.7
最大燃焼時間/秒	9.2	9.4	9.9	8.2	8.6
燃焼時の発煙量	○	○	○	○	○

[0108] [表11]

表 1 1						
	実施例 35	実施例 36	実施例 37	比較例 19	実施例 38	実施例 39
(A) P-1/重量部	2	2	2	2	2	2
FR-1/重量部	8	8	8	-	-	-
(B) FR-3/重量部	-	-	-	8	-	-
FR-4/重量部	-	-	-	-	8	8
PPE-1/重量部	-	-	-	-	16.7	-
PPE-2/重量部	16.7	-	-	-	-	-
PPE-3/重量部	-	16.7	-	16.7	-	-
PPE-4/重量部	-	-	23.4	-	-	23.4
Epoxy/重量部	51	51	36.4	51	51	36.4
MXDA/重量部	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2
[UL-94] 2 mm	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0
平均燃焼時間/秒	3.8	3.5	3.5	8.3	4.3	4.2
最大燃焼時間/秒	8.8	9.7	8.4	28.9	7.2	7.8
燃焼時の発煙量	○	○	○	×	○	○

[0109] [実施例40〜72、比較例20〜50]

各成分を表12〜23に示す割合で混合し、加熱シリンダーの最高温度を200〜330℃に設定したスクリー直径25mmの二軸押出機に供給して、スクリー回転数30Orpmで熔融混合し、ストランドを冷却裁断して樹脂組成物ペレットを得た。

次に、得られた樹脂組成物ペレットを、射出成形により200〜330℃にて物性試験片を成形し、上記試験法により物性試験を行い、表12〜23の結果を得た。

[0110] [表12]

表12

	実施例 40	実施例 41	実施例 42	比較例 20	比較例 21	比較例 22	比較例 23
(A) Fe_3O_4 /重量部	-	3	-	-	-	3	-
Fe_2O_3 /重量部	-	-	3	-	-	-	-
CuO /重量部	3	-	-	-	3	-	-
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ /重量部	-	-	-	-	-	-	3
(B) FR-1/重量部	15	15	15	15	-	-	15
FR-3/重量部	-	-	-	-	15	15	-
PS/重量部	100	100	100	100	100	100	100
[UL-94] 1.6 mm	V-2	V-2	V-2	V out	V out	V out	V out
燃焼時の発煙量	○	○	○	△	×	×	×
離型性	○	○	○	○	×	×	○
押出作業性	○	○	○	○	×	×	○

[0111] [表13]

表13

	実施例 43	実施例 44	実施例 45	比較例 24	比較例 25	比較例 26
(A) Fe_3O_4 /重量部	-	2	-	-	-	3
Fe_2O_3 /重量部	-	-	3	-	-	-
CuO /重量部	3	-	-	-	3	-
(B) FR-1/重量部	15	15	15	15	-	-
FR-3/重量部	-	-	-	-	15	15
HIPS/重量部	100	100	100	100	100	100
[UL-94] 1.6 mm	V-2	V-2	V-2	V out	V out	V out
燃焼時の発煙量	○	○	○	△	×	×
押出作業性	○	○	○	○	×	×

[0112] [表14]

表14

	実施例 46	実施例 47	実施例 48	比較例 27	実施例 49
(A) P-1/重量部	5	5	-	5	3
P-3/重量部	-	-	5	-	-
(B) FR-1/重量部	15	15	15	-	10
FR-2/重量部	-	-	-	15	-
PPE-5/重量部	-	-	-	-	25
HIPS/重量部	100	-	100	100	49
PS/重量部	-	100	-	-	26
[UL-94] 1.6 mm	V-2	V-2	V-2	V out	V-2
燃焼時の発煙量	○	○	○	×	△
押出作業性	○	○	○	×	○

[0113] [表15]

表15

		実施例 50	実施例 51	実施例 52	実施例 53	実施例 54
(A)	Fe ₃ O ₄ /重量部	3	1	-	-	-
	Fe ₂ O ₃ /重量部	-	-	1	2	1
(B)	FR-1/重量部	15	9	10	10	7
	FR-2/重量部	-	-	-	-	-
	PPE-5/重量部	-	22	24	-	48
	PPE-3/重量部	-	-	-	15	-
	HIPS/重量部	60	53	50	62	34
	PS/重量部	40	16	16	23	11
	PTFE/重量部	-	-	1	-	-
[UL-94] 1.6 mm		V-2	V-2	V-1	V-2	V-0
燃焼時の発煙量		○	○	○	○	○
押出作業性		○	○	○	○	○

[0114] [表16]

表16

		実施例 55	実施例 56	実施例 57	実施例 58	実施例 59	実施例 60
(A)	Fe ₂ O ₃ /重量部	5.0	1.0	1.0	-	-	-
	Fe ₃ O ₄ /重量部	-	-	-	1.0	-	-
	TIC-8048D/重量部	-	-	-	-	1.0	-
	Nb ₂ O ₅ /重量部	-	-	-	-	-	5.0
(B)	FR-1/重量部	5.0	5.0	7.5	7.5	7.5	5.0
	PPE-5/重量部	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0
	HIPS/重量部	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0
	GPPS/重量部	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
[UL-94] 1.6 mm							
平均燃焼時間/秒		6.4	7.1	4.0	3.8	6.2	7.6
最大燃焼時間/秒		12.1	10.8	8.1	7.8	10.9	14.2
燃焼時の発煙量		○	○	○	○	○	○
DTUL/°C		114.7	112.0	109.9	110.4	109.8	114.8
誘電特性 [1 GHz]							
比誘電率		2.63	2.60	2.61	2.61	2.62	-
MD		○	○	○	○	○	○

[0115] [表17]

表17

	実施例 61	比較例 28	比較例 29	比較例 30	比較例 31	比較例 32	比較例 33
(A) NiO/重量部	5.0	-	-	-	-	-	-
MoO ₃ /重量部	-	5.0	-	-	-	-	-
ZnO/重量部	-	-	5.0	-	-	-	-
SH710/重量部	-	-	-	5.0	-	-	-
Fe ₂ O ₃ /重量部	-	-	-	-	-	-	5.0
(B) FR-1/重量部	5.0	5.0	5.0	5.0	-	5.0	-
PPE-5/重量部	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0
HIPS/重量部	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0
GPPS/重量部	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
[UL-94] 1.6 mm							
平均燃焼時間/秒	7.4	12.4	12.9	9.1	55.9	10.5	51.4
最大燃焼時間/秒	10.8	26.6	22.7	18.1	65.3	16.8	83.6
燃焼時の発煙量	○	○	○	○	×	○	×
DTUL/°C	114.3	115.7	114.9	112.6	119.0	112.9	120.5
誘電特性 [1 GHz]							
比誘電率	-	2.67	2.63	2.60	2.56	2.58	2.62
MD	○	○	○	○	○	○	○

[0116] [表18]

表18

	実施例 62	比較例 34	比較例 35	比較例 36
(A) Fe ₂ O ₃ /重量部	1.0	1.0	-	-
Fe ₃ O ₄ /重量部	-	-	1.0	1.0
(B) FR-1/重量部	7.5	-	7.5	-
FR-3/重量部	-	7.5	-	7.5
PPE-5/重量部	36.0	36.0	36.0	36.0
HIPS/重量部	37.0	37.0	37.0	37.0
GPPS/重量部	12.0	12.0	12.0	12.0
[UL-94] 1.6 mm				
平均燃焼時間/秒	4.0	8.3	3.8	6.2
最大燃焼時間/秒	8.1	15.5	7.8	14.2
燃焼時の発煙量	○	×	○	△
DTUL/°C	109.9	108.3	110.4	109.8
Izod衝撃強度/kg·cm/cm	12.6	11.3	12.1	11.4
押出作業性	○	×	○	×
MD	○	×	○	×

[0117] [表19]

表19

	実施例 63	実施例 64	比較例 37
(A) Fe_2O_3 /重量部	5.0	-	-
V_2O_5 /重量部	-	5.0	-
(B) FR-1/重量部	5.0	5.0	5.0
PPE-5/重量部	36.0	36.0	36.0
HIPS/重量部	37.0	37.0	37.0
GPPS/重量部	12.0	12.0	12.0
[UL-94] 厚み 3.2 mm			
平均燃焼時間/秒	3.8	3.8	5.6
最大燃焼時間/秒	5.9	9.4	15.1
燃焼時の発煙量	○	○	○
DTUL/°C	114.7	114.4	112.9

[0118] [表20]

表20

	実施例 65	実施例 66	比較例 38	比較例 39	比較例 40	比較例 41
(A) P-1/重量部	5.0	-	-	-	5.0	-
P-2/重量部	-	1.0	-	-	-	1.0
(B) FR-1/重量部	5.0	7.5	-	5.0	-	-
FR-3/重量部	-	-	-	-	-	7.5
PPE-5/重量部	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0
HIPS/重量部	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0
GPPS/重量部	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
[UL-94] 厚み 1.6 mm						
平均燃焼時間/秒	5.1	4.8	55.9	10.5	18.9	9.2
最大燃焼時間/秒	8.9	8.7	65.3	16.8	31.2	17.8
燃焼時の発煙量	○	○	×	○	×	×
DTUL/°C	101.6	107.3	119.0	112.9	109.7	106.4
押出作業性	○	○	○	○	○	×
誘電特性 [1 GHz]						
比誘電率	2.60	2.59	2.56	2.58	2.57	2.61

[0119] [表21]

表21

		実施例	比較例	比較例	実施例	比較例	実施例
		67	42	43	68	44	69
(A)	CuO／重量部	3	—	3	3	—	2
(B)	FR-2／重量部	15	15	—	15	15	15
	FR-3／重量部	—	—	15	—	—	—
	PPE-6／重量部	50	50	50	50	50	35
	PA66／重量部	50	50	50	—	—	—
	PA66/6I／重量部	—	—	—	50	50	—
	PA6T/6I／重量部	—	—	—	—	—	65
[UL-94] 1. 6mm		V-0	V-1	V-2	V-0	V-1	V-0
平均燃焼時間／秒		5.0	14.8	7.2	4.0	7.6	4.7
最大燃焼時間／秒		8.3	28.2	18.3	9.0	16.4	9.3
燃焼時の発煙量		○	×	×	○	○	○
離型性		○	○	×	○	○	○

[0120] [表22]

表22

		実施例	比較例	比較例
		70	45	46
(A)	Fe ₃ O ₄ ／重量部	3	—	3
	Mg(OH) ₂ ／重量部	—	3	—
(B)	FR-1／重量部	12	12	—
	FR-3／重量部	—	—	12
	ABS／重量部	100	100	100
[UL-94] 1. 6 mm		V-2	V out	V out
押出作業性		○	○	×

[0121] [表23]

表23

		実施例	比較例	比較例	比較例	実施例	比較例
		71	47	48	49	72	50
(A)	Fe ₃ O ₄ /重量部	2.0	-	-	2.0	2.0	2.0
	SH710/重量部	-	-	2.0	-	-	-
(B)	FR-1/重量部	7.0	7.0	7.0	-	5.0	-
	FR-3/重量部	-	-	-	7.0	-	5.0
PC/重量部		85.0	85.0	85.0	85.0	100	100
ABS/重量部		15.0	15.0	15.0	15.0	-	-
[UL-94] 1.6 mm							
平均燃焼時間/秒		4.7	8.7	8.6	12.3	4.1	8.3
最大燃焼時間/秒		9.1	14.3	15.4	21.7	9.7	16.6
燃焼時の発煙量		○	○	○	×	○	×

産業上の利用可能性

[0122] 本発明による、(A)特定の金属酸化物及び三価のリン化合物から選ばれる少なくとも一種と、(B)特定のホスファゼン化合物、及び必要により(C)芳香族樹脂を含む難燃剤組成物は、特に樹脂に添加した場合に、難燃性、低発煙性、耐熱性、耐吸湿性、誘電特性、押出作業性、離型性、熱安定性、機械特性等に優れている。そのため、樹脂用難燃剤、ゴム、潤滑剤、リチウムイオン電池、太陽電池、燃料電池、不燃性電解液、電池電装用、離形剤、離形膜、粗化面形成材、撥水剤等に好適に使用される。

また、本発明の難燃剤組成物を用いた難燃性樹脂組成物は、コイルボビン、フライバックトランス、コネクタ、偏光ヨーク等の電気・電子機器部品；プリント配線板、プリント基板、封止剤、電気絶縁材料、電気被覆剤、積層板、高速演算用ワニス、先端複合材料、電線、アンテナ剤、ケーブル、高性能成型材料等の電気・電子材料用途；塗料、接着剤、コーティング材、食器、ボタン、繊維・紙処理剤、化粧板、UV硬化型インキ、シーラント、合成皮革、断熱緩衝材料、塗膜防水材、防食ライニング、鋳型用バインダー、ラッカー、ペイント、インキの改質材、樹脂変性材、航空機内装剤、複合材料用マトリックス、家庭用品、OA機器、AV機器、電池電装用、照明機器、自動車部品用途、ハウジング用途、ETC、ITC、携帯電話等に最適に使用される。

請求の範囲

- [1] (A) $(A-1)M_xO_y$ で表される金属酸化物(但し、式中Mは、周期表第5, 8, 10, 11族元素の中から選ばれる少なくとも一種の元素であり、式中のx、yはそれぞれ $0 < x \leq 5$ 、 $0 < y \leq 5$ である)及び(A-2)三価のリン化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種;及び
- (B) TGAによる不活性ガス雰囲気下、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で常温から 600°C まで加熱した時の、50重量%の重量減少時の温度と5重量%の重量減少時の温度の差が $40\sim 100^\circ\text{C}$ である少なくとも一種のホスファゼン化合物、を含む難燃剤組成物。
- [2] (A)成分と(B)成分の合計100重量部中、(A)成分を0.1～60重量部、(B)成分を99.9～40重量部含有する、請求項1に記載の難燃剤組成物。
- [3] (B)成分の酸価が1.0以下であり、且つ(B)成分のカールフイッシャー法により 150°C にて測定した水分量が1000ppm以下である、請求項1又は2に記載の難燃剤組成物。
- [4] (B)成分における、TGAによる不活性ガス雰囲気下、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で常温から 600°C まで加熱した時の、50重量%の重量減少時の温度が $320\sim 460^\circ\text{C}$ である、請求項1～3のいずれか一項に記載の難燃剤組成物。
- [5] (A-1)成分において、金属MがV、Nb、Fe、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag及びAuからなる群から選ばれる少なくとも一種である、請求項1～4のいずれか一項に記載の難燃剤組成物。
- [6] (A-1)成分が、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化パラジウム及び酸化銅からなる群から選ばれる少なくとも一種である、請求項1～4のいずれか一項に記載の難燃剤組成物。
- [7] (A-2)成分が、TGAによる不活性ガス雰囲気下、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で常温から 600°C まで加熱した時の10%減量温度が $120^\circ\text{C}\sim 320^\circ\text{C}$ である、請求項1～6のいずれか一項に記載の難燃剤組成物。
- [8] (A-2)成分が、三級ホスフィン類の少なくとも一種である、請求項1～6のいずれか一項に記載の難燃剤組成物。
- [9] (A-2)成分が、トリアリールホスフィン類の少なくとも一種である、請求項1～6のい

ずれか一項に記載の難燃剤組成物。

- [10] 更に(C)芳香族樹脂を含む、請求項1〜9のいずれか一項に記載の難燃剤組成物。
- [11] (C)成分が、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、フェノール系樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂及びサーモトロピック液晶からなる群から選ばれる少なくとも一種の樹脂である、請求項10に記載の難燃剤組成物。
- [12] (C)成分が、ポリフェニレンエーテル系樹脂である、請求項10に記載の難燃剤組成物。
- [13] (C)成分と(B)成分の重量比が(C)/(B)=95/5〜5/95である、請求項10〜12のいずれか一項に記載の難燃剤組成物。
- [14] 請求項10〜13のいずれか1項に記載の難燃剤組成物からなる難燃性樹脂組成物。
- [15] (a)樹脂;及び(b)請求項1〜13のいずれか一項に記載の難燃剤組成物を含む難燃性樹脂組成物。
- [16] (a)成分100重量部に対し、(b)成分を1〜1000重量部含有する、請求項15に記載の難燃性樹脂組成物。
- [17] (a)成分が、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ABS系樹脂、ポリアルキレンテレフタレート系樹脂、ポリアミド系樹脂、サーモトロピック液晶及びエラストマー含有ポリスチレンからなる群から選ばれた少なくとも一種の熱可塑性樹脂を含む、請求項15又は16に記載の難燃性樹脂組成物。
- [18] (a)成分が、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ABS系樹脂及びエラストマー含有ポリスチレンからなる群から選ばれる少なくとも一種の樹脂であって、
(b)成分である難燃剤組成物中の(A-1)成分が酸化鉄及び/又は酸化銅である、請求項15又は16に記載の難燃性樹脂組成物。
- [19] (a)成分が、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン

系樹脂、ABS系樹脂及びエラストマー含有ポリスチレンからなる群から選ばれる少なくとも一種の樹脂であって、

(b)成分である難燃剤組成物中の(A-2)成分がトリアリールホスフィン類から選ばれる少なくとも一種である、請求項15又は16に記載の難燃性樹脂組成物。

[20] (a)成分が、不飽和ポリエステル系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ジアリルフタレート系樹脂、エポキシ系樹脂、シアネート系樹脂、キシレン樹脂、トリアジン系樹脂、フェノール系樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ウレタン系樹脂、ケトン樹脂、アルキド樹脂、フラン樹脂、オキセタン樹脂、スチリルピリジン樹脂及び合成ゴムからなる群から選ばれる少なくとも一種の硬化性樹脂を含む、請求項15又は16に記載の難燃性樹脂組成物。

[21] (a)成分がエポキシ樹脂であり、(b)成分である難燃剤組成物中の(A-1)成分が酸化ニッケル、酸化パラジウム、酸化鉄及び酸化銅から選ばれる少なくとも一種である、請求項15又は16に記載の難燃性樹脂組成物。

[22] (a)成分がエポキシ系樹脂であり、(b)成分である難燃剤組成物中の(A-2)成分がトリアリールホスフィン類から選ばれる少なくとも一種である、請求項15又は16に記載の難燃性樹脂組成物。

[23] (a)樹脂及び(b)請求項12に記載の難燃剤組成物を含む難燃性樹脂組成物であって、

(a)成分がエポキシ系樹脂であって、(b)成分である難燃剤組成物中の(C)成分が、数平均分子量が500〜5000のポリフェニレンエーテル系樹脂である、上記難燃性樹脂組成物。

[24] 請求項14〜23のいずれか一項に記載の難燃性樹脂組成物からなる成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016420

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09K21/12, 21/02, 21/14, C08L101/00, C08K3/22, 5/5399

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09K21/12, 21/02, 21/14, C08L101/00, C08K3/22, 5/5399

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), JICST FILE (JOIS), ELSEVIER

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-181429 A (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 06 July, 1999 (06.07.99), Claims; Par. No. [0168] & WO 1999/19383 A1 & EP 945478 A1	1-24
A	JP 2000-336261 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 05 December, 2000 (05.12.00), Claims (Family: none)	1-24
A	JP 2000-256551 A (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 19 September, 2000 (19.09.00), Claims (Family: none)	1-24

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 January, 2005 (13.01.05)

Date of mailing of the international search report
01 February, 2005 (01.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016420

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	"Epoxy Jushi Soseibutsu oyobi Jushi Fudomegata Handotai Sochi", Toshiba Gijutsu Kokaishu, 2001, Vol.19, No.5, pages 43 to 53	1-24
A	Hajime NISHIHARA, "HiHalogen· Hirinnannenka Gijutsu <sono 2>", Rubber and Plastics, 2000, Vol.52, No.10, pages 46 to 60	1-24

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09K21/12, 21/02, 21/14, C08L101/00,
C08K3/22, 5/5399

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09K21/12, 21/02, 21/14, C08L101/00,
C08K3/22, 5/5399

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), JICSTファイル (JOIS), ELSEVIER

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-181429 A(大塚化学株式会社) 1999. 07. 06, 特許請求の範囲, 【0168】段落&WO 1999/19383 A1&EP 945478 A1	1-24
A	JP 2000-336261 A(旭化成工業株式会社) 2000. 12. 05, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-24
A	JP 2000-256551 A(大塚化学株式会社) 2000. 09. 19, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-24

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 01. 2005

国際調査報告の発送日

01. 2. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

近 藤 政 克

4 V

9 7 3 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2004年1月)